



Pedro Francisco Lopes dos Reis

Licenciatura em Química Aplicada

**Síntese e caracterização de vidros
aluminoborossilicatados luminescentes
dopados com estanho e halogenetos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Química
Bioorgânica

Orientador: Prof. Doutor César António Tonicha Laia,
Investigador Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Doutora Andreia Filipa Cardoso Ruivo,
Investigadora, Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Outubro de 2018



Pedro Francisco Lopes dos Reis

Licenciatura em Química Aplicada

**Síntese e caracterização de vidros
aluminoborossilicatados luminescentes
dopados com estanho e halogenetos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Química
Bioorgânica

Orientador: Prof. Doutor César António Tonicha Laia,
Investigador Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Doutora Andreia Filipa Cardoso Ruivo,
Investigadora, Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa

Síntese e caracterização de vidros aluminoborossilicatados luminescentes dopados com estanho e halogenetos

Pedro Francisco Lopes dos Reis, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus orientadores de mestrado Professor César Laia e Andreia Ruivo pelo apoio dado ao longo deste projecto, tendo sido essencial para a conclusão do mesmo.

Depois, tenho de agradecer o acompanhamento dado pela Carina Figueiredo desde o início ao fim deste projecto, sem ela este projecto não teria sido possível.

Resta-me agradecer à Rute André da Universidade de Aveiro, ao Rui Silva do Instituto Superior Técnico – Campus Tecnológico e Nuclear e ao Prashant Dabas por terem colaborado neste projecto.

Resumo

Neste trabalho sintetizaram-se vidros aluminoborossilicatados fotoluminescentes dopados com óxido de estanho (SnO) e diferentes halogenetos com o objectivo de formar partículas cristalinas do tipo perovskite dentro da matriz vítrea, cuja estrutura genérica é ABX_3 , em que A é um catião de metal alcalino, B é Sn^{2+} e X é um halogeneto. Procura-se produzir um concentrador solar com elevado rendimento quântico, vasta absorção espectral e elevado desvio de stokes para ser acoplado a uma célula fotovoltaica e aumentar a sua produção de electricidade.

Inicialmente, partiu-se de uma composição de vidro previamente estudada, dopada com SnO e brometo, em que se obteve uma fotoluminescência avermelhada excitando a 366nm. Com o objectivo de obter vidros com diferentes cores de luminescência e maximizar os respectivos rendimentos quânticos, sintetizaram-se várias composições em que se fez variar o rácio SiO_2/B_2O_3 , o tipo de fundente (Li_2O , Na_2O , K_2O e Cs_2O), temperaturas e tempos de síntese e utilizando dois halogenetos diferentes (Br^- e I^-).

Para analisar as propriedades ópticas dos vidros produzidos utilizaram-se as seguintes técnicas: espectroscopia de absorção, fluorescência e determinaram-se os rendimentos quânticos. A análise estrutural foi feita com recurso à difração de raios X (DRX) e espectroscopia de Raman. Utilizou-se ainda a dilatometria para determinar parâmetros físicos dos vidros, assim como a determinação das densidades dos mesmos.

Foi possível obter amostras com diferentes fotoluminescências, incluindo cores como o vermelho, o verde e o amarelo, e com rendimentos quânticos de até 37%. A diminuição do rácio SiO_2/B_2O_3 no vidro revelou-se crucial na diminuição da sua fotoluminescência azul resultante da espécie SnO e notou-se que a temperatura de síntese tem um grande efeito na luminescência das amostras, em que as que foram sintetizadas a 1400°C tem predominantemente uma luminescência verde ou amarela e apenas se observa luminescência vermelha ou laranja quando a síntese é feita a 1550°C.

Palavras-chave: Vidro, Fotoluminescência, Perovskite, Concentradores solares.

Abstract

In this project, photoluminescent alumino-borosilicate glasses doped with tin oxide (SnO) and halogens were synthesized. The goal was to form perovskite crystalline structures with the general formula of ABX_3 , in which A is an alkali metal cation, B is Sn^{2+} and X a halogen. The use of this type of material as a luminescent solar concentrator is the main purpose, and so it should have properties such as a high quantum yield, broad spectral absorption and high Stokes shift in order to be coupled with a solar cell and produce electricity.

Initially, a glass doped with SnO and bromide whose composition was already studied was synthesized, in which a reddish photoluminescence was obtained when exciting at 366nm. In order to obtain glasses with different luminescence colors and maximize their quantum yields, several compositions were done in which the SiO_2/B_2O_3 ratio was altered, the type of flux (Li_2O , Na_2O , K_2O e Cs_2O), synthesis temperatures and times and also using different halogens (Br^- e I^-).

In order to analyze the optical properties of the produced glasses, the following techniques were used: absorption, fluorescence and quantum yields. The structural analysis was done using X ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. Dilatometry and density calculations were also performed in order to determine the glasses' physical characteristics.

Glasses with different photoluminescence colors were obtained, including red, green and yellow, with quantum yields up to 37%. The decrease of the SiO_2/B_2O_3 ratio in the glass was crucial in the reduction of their blue photoluminescence that originates from SnO and it was also observed that the synthesis temperature has a big effect on the luminescence of the samples, in which samples synthesized at 1400°C have predominantly green or yellow luminescence while red or orange luminescence is only observed in syntheses done at 1550°C.

Keywords: Glass, Photoluminescence, Perovskite, Luminescent solar concentrators.

Índice Geral

Agradecimentos	I
Resumo.....	III
Abstract	V
Índice Geral	VII
Índice de Figuras	IX
Índice de Tabelas.....	XI
1. Estado da arte	1
2. Introdução.....	3
2.1. Definição de vidro	3
2.2. Composição de um vidro.....	4
2.3. Estrutura de um vidro	5
2.4. Definição de luminescência.....	6
2.4.1. Fotoluminescência do estanho em vidros	7
2.5. Cristais de perovskite	7
2.5.1. Quantum dots de perovskite.....	9
2.6. Concentrador solar.....	9
3. Parte experimental.....	11
3.1. Materiais	11
3.2. Síntese dos vidros.....	11
3.3. Composição dos vidros.....	12
3.4. Técnicas de caracterização.....	14
3.5. Preparação de amostras.....	14
4. Resultado e discussão	17
4.1. Problemas enfrentados na síntese dos vidros	17
4.2. Difração de raios X	18
4.3. Dilatometria	19
4.4. Densidade dos vidros	19
4.5. Espectroscopia de emissão e luminescência	20
4.5.1. Comparação entre vidros de lítio e brometo com diferente rácio de $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	20
4.5.2. Vidros com Br^- e diferentes metais alcalinos a 1400°C	22
4.5.3. Vidros com I^- e diferentes metais alcalinos a 1400°C	23
4.5.4. Vidros com maior concentração de SnO e halogenetos	25
4.5.5. Vidros sintetizados com a matriz vítrea em separado	25
4.5.6. Vidros sintetizados com tempos diferentes.....	27

4.6.	Rendimentos quânticos.....	28
4.7.	Espectroscopia de absorção.....	29
4.8.	Espectroscopia de Raman	31
5.	Conclusões.....	33
6.	Bibliografia	35

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Gráfico da entalpia em função da temperatura para um sólido cristalino e um vidro, adaptado da referência (8).....	3
Figura 2.2 – Estrutura bidimensional de um vidro contendo SiO_2 , Na_2O e CaO , adaptado da referência (8).....	5
Figura 2.3 – Estrutura de um anel de boroxol, adaptado da referência (9).....	6
Figura 2.4 – Estrutura de um cristal com a geometria cúbica de uma perovskite. A representa o catião monovalente, B o metal divalente e X o halogeneto, adaptado da referência (18).....	7
Figura 2.5 – Conjunto electrão-lacuna num semiconductor, ou excitação, adaptado da referência (18).....	8
Figura 2.6 – Concentrador solar acoplado a uma célula solar, adaptado da referência (24).....	9
Figura 3.1 – Exemplo de um vidro após a sua síntese e antes de ser cortado.....	11
Figura 3.2 – Exemplo de uma amostra utilizada nas técnicas espectroscópicas.....	14
Figura 3.3 – Exemplo de uma amostra utilizada na medição de rendimentos quânticos.....	14
Figura 3.4 - Exemplo de uma amostra utilizada na dilatometria.....	15
Figura 4.1 – Síntese do vidro V7, com sódio e iodeto, onde as manchas de cor roxa são evidentes.....	17
Figura 4.2 – Amostras V4, V11, V12 e V13 em que os domínios cristalinos estão presentes.....	18
Figura 4.3 – Difractogramas das amostras V1, B1, V2, V2.2, V3 e V10.....	18
Figura 4.4 – Difractogramas das amostras V4, V4.2, V5, V7, V8 e V9.....	19
Figura 4.5 – Luminescência dos das amostras V1 e V2.2, da esquerda para a direita: V1 excitando a 366nm e a 255nm, V2.2 excitando a 366nm e a 280nm.....	21
Figura 4.6 – Espectros de emissão normalizados das amostras V1 e V2.2, excitando a 340nm e a 380nm.....	21
Figura 4.7 – Luminescência das amostras V2 e V3, V4 e V5 excitadas a 366nm, da esquerda para a direita.....	22
Figura 4.8 – Espectros de emissão normalizados das amostras V2, V3, V4 e V5, excitando a 360nm.....	23
Figura 4.9 – Luminescência das amostras V6 e V7, V8 e V9 excitadas a 366nm, da esquerda para a direita.....	23
Figura 4.10 – Luminescência das amostras V6 e V7, V8 e V9 excitadas a 255nm, da esquerda para a direita.....	24

Figura 4.11 – Espectros de emissão normalizados das amostras V6, V7, V8 e V9, excitando a 320nm.....	24
Figura 4.12 – Espectros de emissão normalizados das amostras V6, V7, V8 e V9, excitando a 360nm.....	25
Figura 4.13 – Luminescência das amostras V13 e V14, excitadas a 255nm, da esquerda para a direita.....	26
Figura 4.14 – Luminescência das amostras V13 e V14, excitadas a 366nm, da esquerda para a direita.....	26
Figura 4.15 – Espectros de emissão normalizados das amostras V4, V13 e V14, excitando a 360nm.....	27
Figura 4.16 – Luminescência das amostras V15 e V16, excitadas a 366nm, da esquerda para a direita.....	27
Figura 4.17 – Espectros de emissão normalizados das amostras V2.2, V15 e V16, excitando a 320nm.....	28
Figura 4.18 – Rendimentos quânticos das amostras V2 a V9, com excitação a 320nm.....	28
Figura 4.19 – Rendimentos quânticos das amostras V2.2, V4 e V5 (bolas azuis) comparados com os das amostras com maior concentração de óxido de estanho e/ou halogenetos, V10, V11 e V12 (bolas laranjas), com excitação a 320nm.....	29
Figura 4.20 – Espectros de absorção dos vidros V1 e B1.....	30
Figura 4.21 – Espectros de absorção dos vidros V4 e B4.....	30
Figura 4.22 – Espectros de Raman das amostras V1 e V2.2, normalizados a partir do máximo situado a cerca de 800cm^{-1}	31
Figura 4.23 – Espectros de Raman das amostras V2, V2.2 e V6, normalizados a partir do máximo situado a cerca de 800cm^{-1}	32
Figura 4.24 – Espectros de Raman das amostras V3, V4 e V5, normalizados a partir do máximo situado a cerca de 800cm^{-1}	32

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Factores de tolerância para a formação de uma perovskite com a composição ABX^3 utilizando Sn^{2+} e variando as espécies A e X.....	8
Tabela 3.1 – Composição em percentagem molar das amostras V1 e B1.....	12
Tabela 3.2 – Composição em percentagem molar de várias amostras em que se variou o metal alcalino e o halogeneto.....	12
Tabela 3.3 – Composição em percentagem molar das amostras V10, V11 e V12.....	13
Tabela 3.4 – Composição em percentagem molar das amostras V13 e V14.....	13
Tabela 3.5 – Composição em percentagem molar das amostras V15 e V16.....	13
Tabela 3.6 – Composição em percentagem molar das amostras B2 e B4.....	14
Tabela 4.1 – Dados retirados da dilatometria. Inclui coeficiente de expansão térmico (CTE), a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de amolecimento (T_s).....	19
Tabela 4.2 – Densidades de cada vidro em g/cm^3	20

1. Estado da arte

O interesse em materiais luminescentes tem aumentado substancialmente nos últimos tempos, dado que estes podem ser utilizados em diversas aplicações, como iluminação, LEDs, televisões e imagiologia. Neste contexto, os metais de terras-raras são predominantemente utilizados como centros emissivos, devido às suas elevadas eficiências quânticas e picos de emissão estreitos, resultantes de transições $f-f$ ^[1]. Porém, o seu elevado preço e a utilização excessiva destes elementos nestas mesmas aplicações está a provocar a sua escassez, o que tem direccionado esta área de investigação para outros metais, tais como o manganês^[2] e o chumbo, tendo este último revelado ser muito promissor. Este elemento, em concreto o ião Pb^{2+} , tem sido utilizado de diversas formas em materiais luminescentes, como por exemplo em vidros, onde se produziram nanocristais de chumbo e halogenetos com emissão de luz na zona do azul e do verde^[3]. Existem também vários estudos sobre quantum dots de perovskites em solução coloidal, utilizando principalmente chumbo em que se obtêm rendimentos quânticos de até 90%^{[4][5]}. O estanho, mais especificamente o ião Sn^{2+} , é um bom candidato para substituir o chumbo como centro emissivo, já que pertence ao mesmo grupo da tabela periódica e ao mesmo centro emissivo (ns^2), mas não possui a elevada toxicidade de que o chumbo é notório.

Um concentrador solar é um dispositivo composto por uma matriz transparente que contém partículas luminescentes e que vai concentrar e fazer a conversão da luz solar, dirigindo-a para as extremidades do mesmo e onde se pode colocar uma célula solar. As células solares mais eficientes são compostas por gálio, índio e germânio e têm uma eficiência de até 43%^[6], sendo no entanto demasiado caras. As células mais utilizadas são de silício e possuem uma eficiência de até 25%^[6]. Como grande parte do espectro solar é desperdiçado pela célula solar, um concentrador solar pode ter grande utilidade, concentrando a luz solar e convertendo-a para uma gama de comprimentos de onda que a célula fotovoltaica possa aproveitar melhor (as células fotovoltaicas de silício têm um máximo de absorção a 1100nm).

Muitos concentradores solares utilizam matrizes poliméricas, como por exemplo de acrílico^[7] e com partículas luminescentes orgânicas, nomeadamente a rodamina 6G^[8], no entanto, estes apresentam questões de durabilidade. As partículas luminescentes orgânicas em geral estão sujeitas à fotodegradação e o plástico também apresenta uma menor resistência química aos factores ambientais e menor resistência mecânica, quando comparado com um vidro. Em termos ambientais, o vidro também apresenta vantagens já que é mais facilmente reciclado e não liberta compostos tóxicos para o ambiente, ao contrário dos plásticos em geral. A produção de um concentrador solar de vidro que possa ser utilizado em janelas de edifícios é uma ideia inovadora e que permite resolver vários problemas, principalmente ambientais, e que pode fornecer energia eléctrica eficientemente e localmente.

2. Introdução

2.1. Definição de vidro

Um vidro pode ser definido como um sólido amorfo cujos átomos não exibem uma estrutura periodicamente organizada a longa distância e que possui uma região de transição vítrea. Para melhor explicar o que é um vidro, o gráfico da entalpia em função da temperatura é essencial, que se encontra na **figura 2.1**^[9].

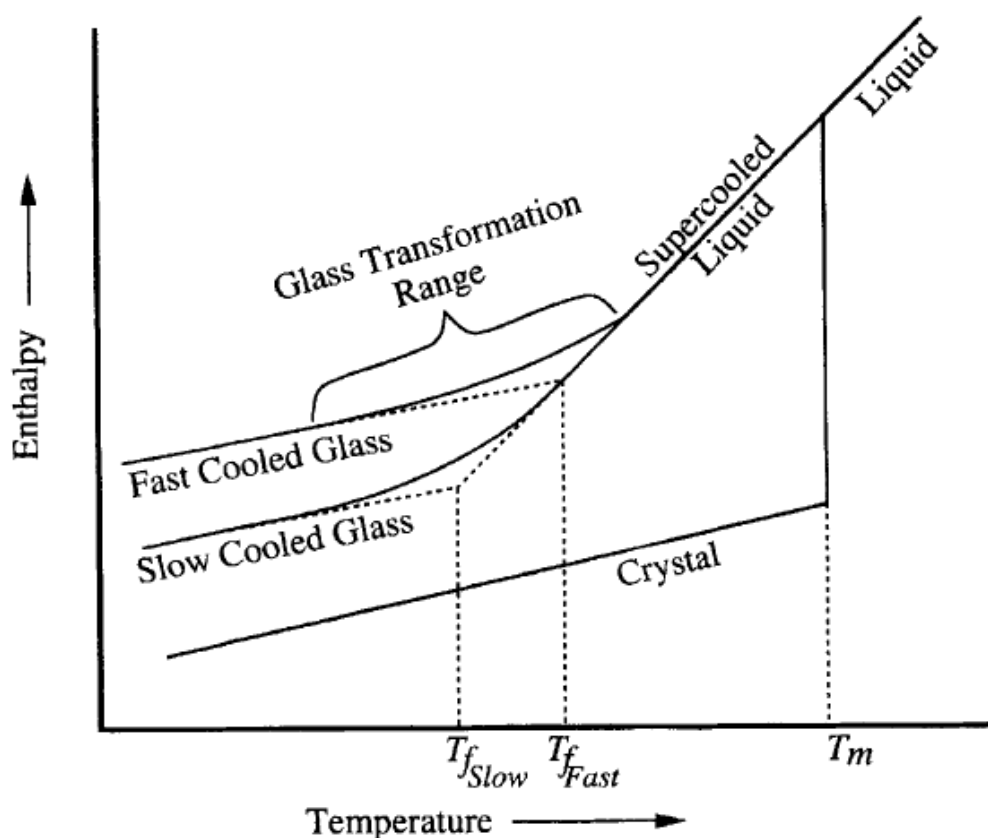


Figura 2.1 – Gráfico da entalpia em função da temperatura para um sólido cristalino e um vidro, adaptado da referência (8).

Quando arrefecemos um material cristalino no estado líquido abaixo do seu ponto de fusão, normalmente ocorre uma descida abrupta na entalpia e forma-se um sólido cristalino, com uma ordenação dos seus átomos bem definida. Porém, para um líquido cristalizar é necessário que haja um número de núcleos suficientes e uma taxa de nucleação também suficiente^[10]. Caso isto não se verifique, é possível que abaixo do ponto de fusão o líquido não se torne num sólido cristalino, denominando-se um líquido sobrearrefecido. Nesta fase, à medida que a temperatura vai diminuindo, a entalpia do sistema vai descendo gradualmente enquanto os átomos se reordenam, cada vez mais lentamente. Isto implica um aumento contínuo da viscosidade o que faz com que o reordenamento dos átomos fique cada vez mais difícil. A entalpia do sistema vai-se afastando cada vez mais do equilíbrio, até que a estrutura atômica fica totalmente estável e fixa. A região de temperatura entre o líquido sobrearrefecido em equilíbrio e o sólido cuja

estrutura atômica é fixa denomina-se como região de transição vítrea. A temperatura de transição vítrea (T_g) está contida nesta região, e é obtida fazendo a intersecção das rectas destes dois estados de matéria num gráfico da entalpia ou volume em função da temperatura. O valor da entalpia ou volume de um vidro depende da taxa de arrefecimento utilizada, já que os átomos terão mais ou menos tempo para se reordenar durante a região de transição vítrea e isso influenciará a robustez do vidro.

O coeficiente de expansão térmico (CTE) de um vidro indica-nos quanto é que o seu volume varia em função da temperatura na região de transição vítrea e é dado pela **equação 1**^[9].

$$\alpha_v = \frac{1}{V} * \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1)$$

Nesta equação, α_v é o coeficiente de expansão térmico, V é o volume da amostra e $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ é o declive da curva a uma determinada temperatura num gráfico de volume em função da temperatura. Porém, o coeficiente de expansão térmico é habitualmente determinado pela **equação 2**^[9], denominando-se coeficiente de expansão térmico médio.

$$\bar{\alpha}_v = \frac{1}{V} * \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right) \quad (2)$$

Nesta equação, $\bar{\alpha}_v$ é o coeficiente de expansão térmico médio, V é o volume da amostra e $\left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)$ é a variação do volume a dividir pela variação da temperatura. Neste método, é necessário escolher o intervalo de temperaturas que irá ser utilizado para medir o coeficiente, pelo que é importante indicar o mesmo quando se apresentam este tipo de resultados.

Outro parâmetro que é habitualmente utilizado para caracterizar um vidro é o ponto de amolecimento (T_s), que pode ser definido como a temperatura a partir da qual o vidro deixa de conseguir suportar o seu próprio peso sem se deformar^[10].

2.2. Composição de um vidro

Os componentes utilizados para formar um vidro podem ser divididos em quatro categorias^[11]: vitrificantes ou formadores da rede, fundentes ou modificadores da rede, estabilizadores e componentes secundários.

Os vitrificantes são os principais constituintes da matriz vítrea e vão formar a rede atômica que constitui o vidro. A sílica (SiO_2), o óxido de boro (B_2O_3) e o óxido de chumbo (PbO) são os mais utilizados e conseguem, por si só, formar um vidro. Existem reagentes, como a alumina (Al_2O_3), que também funcionam como vitrificantes mas apenas na presença de outros componentes.

Os fundentes são utilizados para diminuir a temperatura de fusão de um vidro através de uma diminuição da conectividade da rede vítrea. Por exemplo, um vidro feito de apenas SiO_2 possui um ponto de fusão de cerca 1700°C ^[11] e a utilização de um fundente permite baixar este valor em várias centenas de graus $^\circ\text{C}$, sendo os óxidos de metais alcalinos os mais utilizados nesta categoria. Geralmente, utilizam-se carbonatos em vez de óxidos de metais alcalinos na síntese de um vidro, o que vai implicar a libertação de dióxido de carbono gasoso durante a mesma. No

entanto, a adição de fundentes causa a alteração de algumas propriedades químicas, mecânicas e térmicas do vidro.

Os estabilizadores são adicionados para restabelecer algumas destas propriedades e incluem componentes como os metais alcalino-terrosos e a alumina. Estes componentes vão restabelecer alguma da conectividade perdida devido à adição de um fundente.

Dentro dos componentes secundários incluem-se os colorantes, que conferem cor ao vidro. Para este propósito são bastante utilizados os metais de transição e metais de terras-raras, tais como o cobre^[12] e o cobalto^[13], e o cério^[14], respectivamente. A cor final do vidro dependerá do estado de oxidação do metal utilizado, por exemplo, o ião cúprico (Cu^{2+}) confere uma cor azul ao passo que o óxido cuproso (Cu_2O) induz uma cor vermelha^[12].

Em alguns vidros são utilizados afinantes em pequenas quantidades para ajudar a remoção de bolhas de ar dentro do vidro durante a sua síntese. São utilizados para este efeito reagentes como o óxido antimónio^[15] e sulfatos^[16], entre outros.

2.3. Estrutura de um vidro

Num vidro feito apenas de sílica, esta actua como um vitrificante em que cada átomo de silício está ligado a quatro oxigénios, num tetraedro do tipo SiO_4 . Salvo algumas impurezas ou defeitos, praticamente todos os oxigénios são ligantes, ou seja, servem como uma ponte entre tetraedros^[10]. Esta rede vítrea é bastante rígida e implica que um vidro feito apenas com sílica tenha um ponto de fusão bastante alto.

A adição de um fundente, tal como o óxido de sódio, vai provocar a quebra de ligações químicas entre o silício e o oxigénio, e os iões Na^+ colocar-se-ão nos interstícios da matriz vítrea, diminuindo a sua conectividade e originando um oxigénio não ligante por cada ião de sódio, até uma certa concentração do mesmo. Isto implica uma mudança em várias propriedades do vidro, tais como: diminuição da viscosidade, diminuição da temperatura de transição vítrea e aumento do coeficiente de expansão térmico. Os estabilizadores, tal como o óxido de cálcio, conseguem restabelecer alguma conectividade à rede vítrea já que o ião Ca^{2+} vai estar ligado a dois oxigénios não ligantes ao mesmo tempo. Na **figura 2.2**^[9] está exemplificada a estrutura de um vidro contendo cada um dos componentes descritos anteriormente.

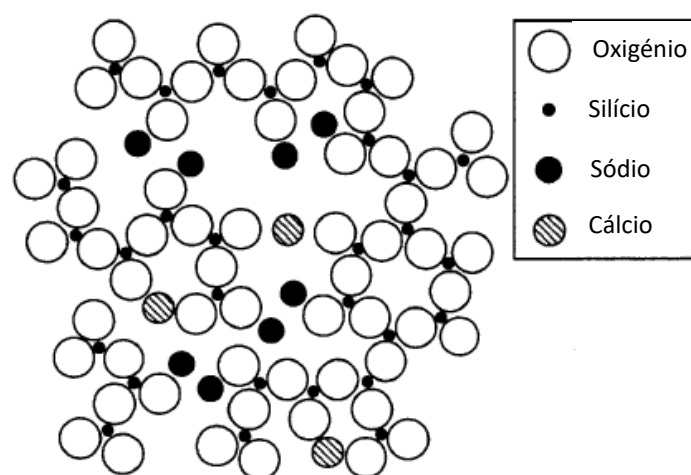


Figura 2.2 – Estrutura bidimensional de um vidro contendo SiO_2 , Na_2O e CaO , adaptado da referência (8).

O óxido de boro é outro vitrificante que consegue formar um vidro por si só, tal como a sílica. No entanto, os vidros constituídos por este reagente possuem estruturas diferentes em relação a vidros de sílica. Para um vidro feito apenas de óxido de boro, os átomos apresentam uma geometria triangular planar, em que cada boro está ligado a três oxigénios. Também existem estruturas chamadas anéis de boroxol do tipo B_3O_6 , exemplificado na **figura 2.3**^[10]. A planaridade de uma rede vítrea constituída apenas por óxido de boro resulta num vidro com uma estrutura frágil e pouco rígida. Ao contrário da sílica, a adição inicial de um metal alcalino a um vidro de óxido de boro resulta na passagem de uma geometria triangular para uma tetraédrica, em que o metal alcalino neutraliza a carga negativa do tetraedro.

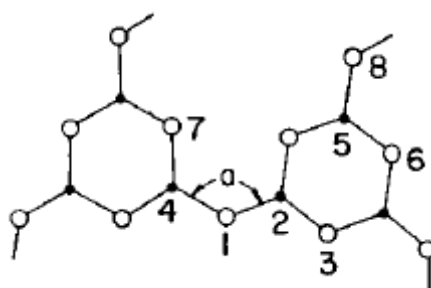


Figura 2.3 – Estrutura de um anel de boroxol, adaptado da referência (9).

Num borossilicato, tanto o óxido de boro como a sílica funcionam como vitrificantes. Porém, neste tipo de vidros é bastante comum a ocorrência de separação de fases. A adição de alumina em borossilicatos consegue evitar este problema, em que os iões de alumínio vão fazer a ligação entre o boro e o silício.

2.4. Definição de luminescência

A luminescência é a emissão de luz visível resultante da passagem de um electrão de uma orbital de energia mais alta para outra de energia mais baixa. Este fenómeno pode ocorrer de várias formas, dependendo do modo como a espécie é excitada. No caso da fotoluminescência, a

excitação de um electrão acontece após a absorção de um fóton de energia definida (luz), existindo diferentes versões deste fenómeno, tais como a fluorescência e a fosforescência. Estes processos podem ser diferenciados através da multiplicidade de spin dos estados eletrónicos envolvidos na emissão e pelos seus respectivos tempos de vida. No caso da fluorescência, a emissão ocorre com retenção de spin, em que a transição ocorre do estado singleto de menor energia (S_1) para o estado fundamental (S_0). Na fosforescência existe normalmente a excitação para o mesmo estado excitado do processo de fluorescência (S_1), contudo, através de um processo de interconversão de sistemas, existe a passagem do mesmo para um estado tripleto, para T_1 . Isto resulta numa emissão proveniente da transição $T_1 \rightarrow S_0$, ou seja, com inversão de multiplicidade de spin. A fluorescência é caracterizada por um tempo de vida muito mais curto, entre 10^{-10} s e 10^{-7} s, enquanto que os processos de fosforescência têm tempos de vida bem mais longos, que variam entre os 10^{-6} s e os 10s^[17]. Como estes processos contribuem para a emissão de radiação são considerados processos radiativos. Em contraste, existem outros processos tais como a interconversão entre sistemas e relaxações vibracionais, que não contribuem para a emissão de fótons, sendo considerados processos não radiativos. O cálculo do rendimento quântico de fluorescência de um determinado processo, ϕ_F , é feito a partir da razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos durante o mesmo, dado pela **equação 3**.

$$\phi_F = \frac{\text{N}^\circ \text{ de fótons emitidos}}{\text{N}^\circ \text{ de fótons absorvidos}} \quad (3)$$

2.4.1. Fotoluminescência do estanho em vidros

O estanho possui dois estados de oxidação principais: as espécies Sn^{2+} e Sn^{4+} . O ião Sn^{2+} tem a configuração electrónica de $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$ e pertence ao grupo emissivo ns^2 que é caracterizado por uma elevada intensidade de emissão devido à transição $5s^1 5p^1 \rightarrow 5s^2$, permitida por paridade^[18]. O óxido de estanho pode actuar como vitrificante em vidros de zinco e fosfato, em que a espécie Sn^{2+} existe exclusivamente, apresentando uma emissão que depende da composição do vidro e cujo pico varia entre os 400 e os 440nm^[19].

2.5. Cristais de perovskite

A perovskite é um tipo de estrutura cristalina do tipo ABX_3 e com uma geometria cúbica, em que A é um catião monovalente, como por exemplo um catião de um metal alcalino, B é um metal divalente, como por exemplo Sn^{2+} e Pb^{2+} e X é um halogeneto, como por exemplo Cl^- , Br^- e I^- . Esta estrutura está representada na **figura 2.4**^[20].

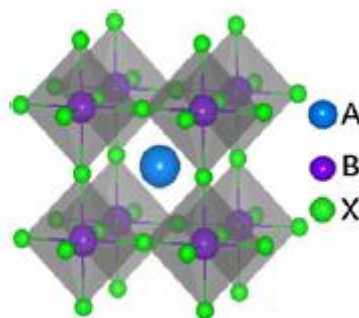


Figura 2.4 – Estrutura de um cristal com a geometria cúbica de uma perovskite. A representa o cátion monovalente, B o metal divalente e X o halogeneto, adaptado da referência (18).

Através da **equação 4** é possível prever a estabilidade de um cristal de perovskite com base na sua composição química ABX_3 , denominando-se como o factor de tolerância de Goldschmidt (t)^[21].

$$t = \frac{r_a + r_x}{\sqrt{2}(r_b + r_x)} \quad (4)$$

Nesta equação r_a é o raio iónico da espécie A, r_b é o raio iónico da espécie B e r_x é o raio iónico da espécie X. Em teoria, para que um cristal de perovskite tenha uma geometria cúbica estável, o factor de tolerância deverá situar-se entre 0.9 e 1. Entre os valores de 0.71 e 0.9 a perovskite também poderá formar-se, embora distorcida. Fora destes valores, as geometrias do cristal vão ser totalmente diferentes, podendo ser hexagonal, ortorrômbica, entre outras^[22].

Na **tabela 2.1** encontram-se os factores de tolerância para a formação de uma perovskite com a composição ABX_3 utilizando o ião metálico Sn^{2+} e fazendo variar as espécies A e X entre diferentes iões de metais alcalinos e halogenetos.

Tabela 2.1 – Factores de tolerância para a formação de uma perovskite com a composição ABX_3 utilizando Sn^{2+} e variando as espécies A e X.

Composição ABX_3	Factor de tolerância (t)
LiSnBr₃	0.64
NaSnBr₃	0.70
KSnBr₃	0.79
CsSnBr₃	0.86
LiSnI₃	0.65
NaSnI₃	0.70
KSnI₃	0.78
CsSnI₃	0.84

A partir destes resultados, observamos que nenhuma das composições tem um factor de tolerância entre 0.9 e 1, no entanto, isso não invalida que a perovskite se possa formar. A composição mais promissora é CsSnBr_3 , com um factor de tolerância de 0.86.

2.5.1. Quantum dots de perovskite

Os quantum dots são semicondutores de tamanhos reduzidos, na ordem dos nanómetros. Nos semicondutores, a excitação de um electrão (e^-) da banda de valência para a banda de condução gera uma lacuna (h^+) na banda de valência. O conjunto da lacuna e do electrão denomina-se como excitão, demonstrado na **figura 2.5**^[23].

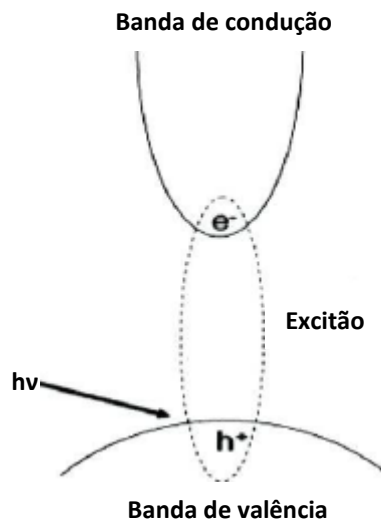


Figura 2.5 – Conjunto electrão-lacuna num semicondutor, ou excitão, adaptado da referência (21).

A distância entre o electrão e a lacuna chama-se raio de Bohr do excitão. Num quantum dot, o raio de Bohr do excitão é menor do que o tamanho da própria partícula, o que lhe confere uma propriedade chamada confinamento quântico. Isto significa que a alteração do tamanho dos quantum dots vai influenciar a energia entre a banda de valência e a banda de condução, sendo possível otimizar o comprimento de onda de emissão de luz do mesmos através da alteração do tamanho dos cristais. Os quantum dots de perovskite já são bastante conhecidos, utilizando principalmente chumbo^{[24][25][26]} e ficou demonstrado que a alteração do tamanho dos mesmos influencia as suas propriedades ópticas, tendo ao mesmo tempo rendimentos quânticos muito altos.

2.6. Concentrador solar

Os concentradores solares (LSC) são dispositivos utilizados para concentrar a radiação solar e fazer a sua conversão para um comprimento de onda que possa ser melhor absorvido por uma célula fotovoltaica, com o propósito de aumentar a produção de electricidade. São constituídos por um material transparente que pode ser um polímero ou um vidro com propriedades de reflexão total, concentrando e propagando a radiação electromagnética para as extremidades

(à semelhança de uma fibra óptica) e onde se pode colocar uma célula fotovoltaica que recolherá a luz para produzir electricidade. A conversão da luz solar é feita pelas partículas luminescentes contidas no suporte físico. Na **figura 2.6**^[27] encontra-se um esquema básico de um concentrador solar acoplado a uma célula fotovoltaica.

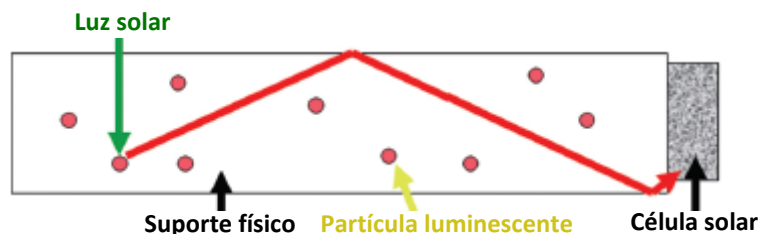


Figura 2.6 - Concentrador solar acoplado a uma célula solar, adaptado da referência (24).

Um concentrador solar deve ter uma vasta absorção espectral e um elevado rendimento quântico para maximizar absorção e conversão da radiação, um desvio de Stokes elevado para que a luz emitida não seja reabsorvida e a emissão de luz deverá ser compatível com a gama de comprimentos de onda absorvidos pela célula fotovoltaica (o pico de absorção de luz nas células solares de silício é de 1100nm).

O desenvolvimento de vidros que possam ser usados como concentradores solares é uma área promissora, pois poderão no futuro ser utilizados em janelas de edifícios devido à sua grande durabilidade e resistência a factores ambientais, fornecendo energia limpa sem necessidade de fazer o seu transporte.

3. Parte experimental

3.1. Materiais

Os reagentes seguintes foram utilizados na síntese dos vidros: SiO_2 (Fluka, p.a.), B_2O_3 (Alfa Aesar, 99%), Al_2O_3 (Fluka, p.a.), Li_2CO_3 (Merck, p.a.), Na_2CO_3 (Panreac, p.a.), K_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99%), Cs_2CO_3 (Aldrich, 99%), LiBr (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), NaBr (Merck, 99.5%), KBr (Fluka, $\geq 99.5\%$), CsBr (Alfa Aesar 99.9%), LiI (Aldrich, 99.9%), NaI (Alfa Aesar 99+%), KI (Panreac, p.a.), CsI (Aldrich 99.9%) e SnO (Alfa Aesar, 99%).

3.2. Síntese dos vidros

Para cada vidro juntaram-se os reagentes necessários, totalizando aproximadamente 50g de mistura de reagentes por vidro. Fez-se a mistura dentro de um frasco de plástico e com o auxílio de um agitador de pós (Turbula T2F), durante 1 hora, de forma a garantir uma maior homogeneização. Colocou-se a mistura num cadinho de platina, que foi colocado num forno eléctrico a temperaturas de 1400°C ou 1550°C , dependendo do vidro. Para a grande maioria dos vidros, o tempo de síntese foi 2h30m, excepto nos vidros V15 e V16 cujas sínteses foram feitas durante 4h e 1h30m, respectivamente. Durante a síntese dos vidros, fizeram-se duas ou três rotações ao cadinho de platina com a ajuda de uma pinça, mobilizando o vidro fundido dentro do mesmo, com o propósito de facilitar a remoção de bolhas de ar da matriz vítrea. O vidro é depois vertido para uma placa metálica à temperatura ambiente, fazendo o *quenching* do vidro e obtendo-se um pedaço de vidro como o da **figura 3.1**. O recozimento do vidro foi feito noutra forno a 420°C durante 1 hora. Este passo é crucial para possibilitar o corte do vidro sem que este se quebre, aliviando as tensões criadas no mesmo resultantes do arrefecimento rápido na placa metálica.



Figura 3.1 - Exemplo de um vidro após a sua síntese e antes de ser cortado.

3.3. Composição dos vidros

Inicialmente partiu-se de uma composição de vidro base já realizada anteriormente^[28] e cujas propriedades já eram conhecidas, que está apresentada na **tabela 3.1**. Fez-se também a respectiva amostra de controlo, ou seja, sem óxido de estanho nem brometo. Estas sínteses foram feitas a uma temperatura de 1550°C.

Tabela 3.1 – Composição em percentagem molar das amostras V1 e B1.

Amostra	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	SnO	Br ⁻
V1	62.24	15.92	6.18	9.70	1.40	4.55
B1	66.18	16.93	6.57	10.33	-	-

Este vidro apresenta um rácio SiO₂/B₂O₃ de 3.9 e um rácio Br⁻/SnO de 3.25. É importante que o rácio Br⁻/SnO seja maior ou igual a 3, para possibilitar a formação das partículas com a estrutura da perovskite, do tipo LiSnBr₃. Neste caso, o rácio é superior a 3 para compensar a evaporação do halogeneto durante o processo de síntese. Com o objectivo de diminuir o número de oxigénios não ligantes na matriz vítrea, todos os vidros sintetizados posteriormente têm um rácio SiO₂/B₂O₃ de 1.5.

Na **tabela 3.2** encontram-se vários vidros com uma composição semelhante ao vidro V1, mas com o novo rácio SiO₂/B₂O₃ de 1.5 e diferentes metais alcalinos (M) e halogenetos (X). A temperatura de síntese foi de 1400°C, excepto para o vidro V2.2 e V4.2.

Tabela 3.2 – Composição em percentagem molar de várias amostras em que se variou o metal alcalino e o halogeneto.

Amostra (M, X)	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	M ₂ O	SnO	X ⁻
V2 (Li, Br)	46.90	31.26	6.18	9.70	1.40	4.55
V2.2 (Li, Br)	46.90	31.26	6.18	9.70	1.40	4.55
V3 (Na, Br)	46.90	31.26	6.18	9.70	1.40	4.55
V4 (K, Br)	46.90	31.26	6.18	9.70	1.40	4.55
V4.2 (K, Br)	46.90	31.26	6.18	9.70	1.40	4.55
V5 (Cs, Br)	46.90	31.26	6.18	9.70	1.40	4.55
V6 (Li, I)	46.90	31.26	6.18	9.70	1.40	4.55
V7 (Na, I)	46.90	31.26	6.18	9.70	1.40	4.55
V8 (K, I)	46.90	31.26	6.18	9.70	1.40	4.55
V9 (Cs, I)	46.90	31.26	6.18	9.70	1.40	4.55

Nos vidros sintetizados a seguir procurou-se otimizar as propriedades luminescentes obtidas nos vidros anteriores: fez-se um vidro semelhante ao V2.2, com lítio e brometo, mas com maior concentração do segundo, de modo a tentar diminuir a quantidade de SnO presente no vidro (V10); fez-se um vidro semelhante ao V4 mas com maior concentração de Br⁻ e de SnO, com o objectivo de aumentar a intensidade da luminescência (V11) e fez-se ainda um vidro semelhante ao vidro V5, em que se aumentou a concentração de Br⁻ e de SnO (V12). Apesar do V5 não se

ter destacado dos restantes, este foi escolhido porque o cézio é o metal alcalino que apresenta o valor mais alto no factor de tolerância de formação de uma perovskite. Na **tabela 3.3** encontram-se os vidros descritos anteriormente. O vidro V10 foi sintetizado a 1550°C, tal como o vidro V2.2, e os restantes dois vidros foram sintetizados a 1400°C.

Tabela 3.3 – Composição em percentagem molar das amostras V10, V11 e V12.

Amostra (M, X)	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	M ₂ O	SnO	X ⁻
V10 (Li,Br)	46.42	30.95	6.12	9.61	1.40	5.50
V11 (K, Br)	45.62	30.42	6.01	9.45	2.00	6.50
V12 (Cs, Br)	45.62	30.42	6.01	9.45	2.00	6.50

Os resultados obtidos não foram positivos porque, para cada um destes três vidros, as luminescências observadas são idênticas às dos vidros nos quais estes foram baseados, assim como os espectros de luminescência. Por outras palavras, os vidros V2.2, V4 e V5 são idênticos aos vidros V10, V11 e V12, respectivamente.

Nos próximos vidros procurou-se sintetizar primeiro a matriz vítrea em separado, sem óxido de estanho nem halogeneto, e adicioná-los mais tarde. O objectivo deste procedimento foi tentar que as reacções de descarbonatação (libertação de CO₂ gasoso) que acontecem naturalmente durante a formação de um vidro não perturbassem a formação das partículas luminescentes. Fizeram-se duas amostras desta maneira: o vidro V13 e V14. No primeiro sintetizou-se primeiro o vidro base e verteu-se o mesmo para uma taça com água, formando uma frita, e com um almofariz e um pilão, moeu-se em pó o vidro obtido. Depois juntou-se óxido de estanho e brometo de potássio ao mesmo e fundiu-se esta mistura. No segundo, utilizou-se o mesmo vidro base moído e adicionou-se apenas óxido de estanho, sintetizando-se uma nova amostra que depois foi também moída e a esta juntou-se brometo de potássio, fazendo um novo vidro. As suas composições são iguais às do vidro V4, apresentadas na **tabela 3.4**, e a síntese foi feita a 1400°C.

Tabela 3.4 - Composição em percentagem molar das amostras V13 e V14.

Amostra (M, X)	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	M ₂ O	SnO	X ⁻
V13 (K,Br)	46.90	31.26	6.18	9.70	1.40	4.55
V14 (K, Br)	46.90	31.26	6.18	9.70	1.40	4.55

Fizeram-se ainda dois vidros baseados no V2.2, em que se variou o tempo de síntese. No V15 a síntese demorou 4h e no V16 1h30m, a uma temperatura de 1550°C. As suas composições encontram-se na **tabela 3.5**.

Tabela 3.5 - Composição em percentagem molar das amostras V15 e V16.

Amostra (M, X)	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	M ₂ O	SnO	X ⁻
V15 (Li,Br)	46.90	31.26	6.18	9.70	1.40	4.55
V16 (Li, Br)	46.90	31.26	6.18	9.70	1.40	4.55

Finalmente, fizeram-se mais dois vidros sem óxido de estanho nem halogeneto que serviram como controlo de várias amostras, a 1550°C. As suas composições encontram-se na **tabela 3.6**.

Tabela 3.6 - Composição em percentagem molar das amostras B2 e B4.

Amostra (M, X)	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	M ₂ O	SnO	X ⁻
B2 (Li, Br)	49.86	33.24	6.57	10.33	-	-
B4 (K, Br)	49.86	33.24	6.57	10.33	-	-

3.4. Técnicas de caracterização

A maioria das análises foram feitas na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, excluindo as seguintes: a difração de raios X (DRX) e medição de rendimentos quânticos foram executadas na Universidade de Aveiro e a determinação das densidades foi executada no Instituto Superior Técnico – Campus Tecnológico e Nuclear. Os instrumentos utilizados foram os seguintes:

Espectroscopia de absorção: Espectrofotómetro Lambda 35 UV/Vis Perkin Elmer.

Espectroscopia de fluorescência: Espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon fluorolog FL3-22.

Rendimentos Quânticos: Sistema C9920-02 Hamamatsu com uma lâmpada de xénon de 150W acoplado a um monocromador e esfera integradora.

Difração de raios X (DRX): Difractómetro de raios X Philips X'Pert MPD X-ray utilizando radiação CuK_α com $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$.

Espectroscopia de Raman: Espectrofotómetro Labram 300 Jobin Yvon, com um laser de 532nm.

Dilatometria: Utilizou-se um dilatómetro Netvcshe Dil402PC.

3.5. Preparação de amostras

A preparação das diferentes amostras para fazer as análises foi feita com o auxílio de uma serra para cortar o vidro e de uma polidora para definir bem a forma do vidro e tornar a sua superfície transparente, utilizando lixas com um grão até 4000. Também se utilizou um almofariz e um pilão para moer o vidro em pó, que foi necessário para algumas análises.

Para traçar os espectros de absorção, emissão, Raman e prepararam-se amostras com a forma de um prisma rectangular com uma espessura entre 5mm e 7mm, exemplificado na **figura 3.2**. Estas amostras devem estar polidas o melhor possível para que a luz consiga atravessar o vidro sem ser reflectida. Para determinar os rendimentos quânticos prepararam-se amostras com a forma de um cilindro com um diâmetro entre 5mm e 9mm e uma altura entre 2mm e 3mm, exemplificado na **figura 3.3**. Para fazer a experiência de dilatometria preparam-se amostras com a forma de um cilindro com diâmetro entre 2mm e 3mm e uma altura entre 2.5cm e 3cm, exemplificado na **figura 3.4**. Para executar as experiências de DRX moeu-se o vidro em pó com um almofariz e um pilão e fez-se passar o pó resultante por peneiras com uma malha de 45µm.

As medições de densidade foram feitas com pequenos pedaços de vidro sem dimensões definidas.



Figura 3.2 – Exemplo de uma amostra utilizada nas técnicas espectroscópicas.



Figura 3.3 – Exemplo de uma amostra utilizada na medição de rendimentos quânticos.



Figura 3.4 – Exemplo de uma amostra utilizada na dilatometria.

4. Resultado e discussão

4.1. Problemas enfrentados na síntese dos vidros

Durante a síntese dos vidros com iodeto, todos eles apresentaram manchas roxas dentro do vidro enquanto este ainda estava bastante quente, demonstrado na **figura 4.1**. No entanto, estas vão desaparecendo à medida que o vidro arrefece, tornando-se imperceptíveis quando o mesmo atinge a temperatura ambiente. Estas manchas são provavelmente constituídas por iodo elementar e poli-iodetos, que têm uma cor roxa bastante característica. Isto significa que grande parte deste reagente não está a ser incorporado nos centros luminescentes e isso irá influenciar a luminescência apresentada pelos vidros.



Figura 4.1 – Síntese do vidro V7, com sódio e iodeto, onde as manchas de cor roxa são evidentes.

Outro problema que ocorreu em alguns vidros foi a existência de algumas heterogeneidades nos mesmos, que correspondem provavelmente a domínios cristalinos. Os vidros V4, V11 e V13, com potássio e brometo na sua constituição, e o vidro V12 que tem cério na sua composição compõem este grupo de vidros, apresentados na **figura 4.2**. Estas heterogeneidades vão afectar a capacidade da luz atravessar o vidro, o que vai influenciar os resultados obtidos em técnicas como a espectroscopia de absorção.



Figura 4.2 – Amostras V4, V11, V12 e V13 em que os domínios cristalinos estão presentes.

4.2. Difração de raios X

Nas amostras testadas com lítio e brometo (V1, B1, V2, V2.2 e V10) e sódio e brometo (V3), os difractogramas obtidos não apresentam quaisquer picos de cristalinidade, e encontram-se na **figura 4.3**.

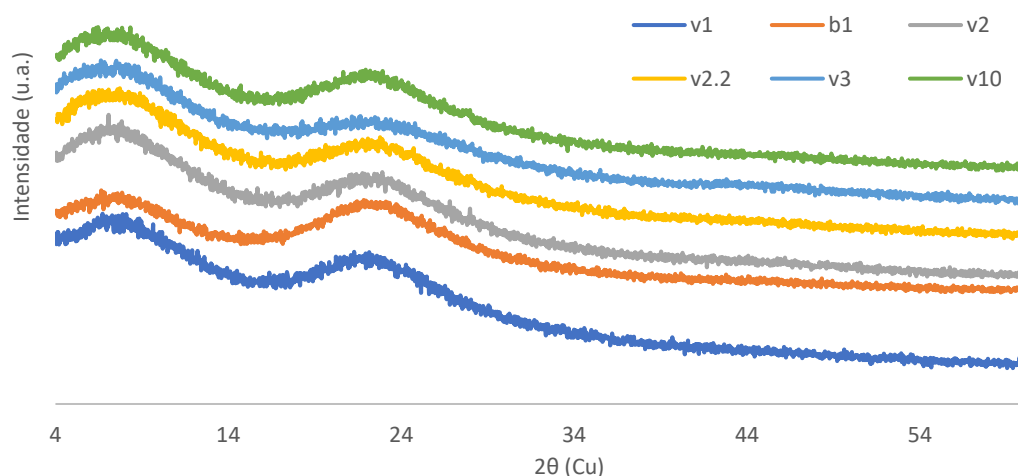


Figura 4.3 - Difractogramas das amostras V1, B1, V2, V2.2, V3 e V10.

Nas restantes amostras testadas, duas com potássio e brometo (V4 e V4.2), uma com cério e brometo (V5) e três com iodeto (V7, V8 e V9), existe um pico de cristalinidade a cerca de $28^\circ 2\theta$ em todas elas, que se pode observar na **figura 4.4**. Este pico poderá corresponder ao quartzo, que é um mineral com a composição química SiO_2 e que apresenta uma difração por volta dos $26,7^\circ 2\theta$ ^[29].

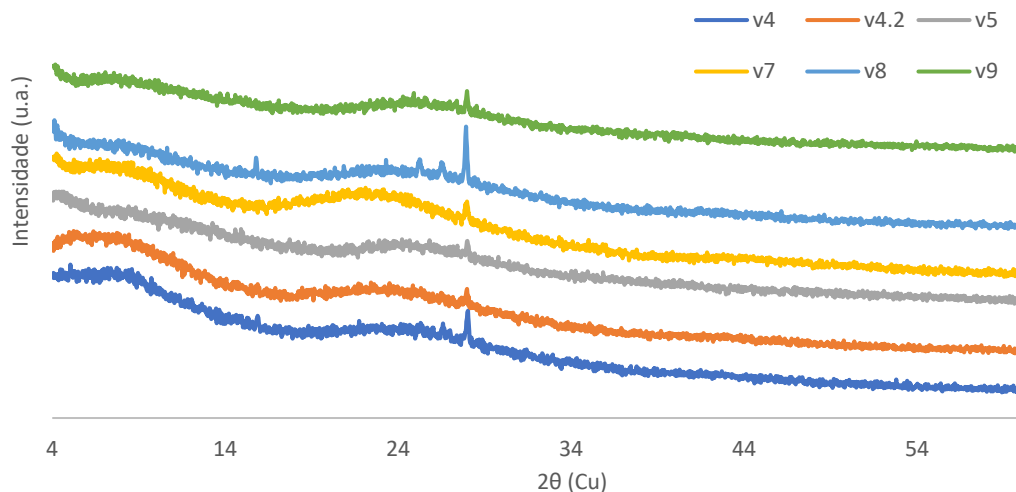


Figura 4.4 - Difractogramas das amostras V4, V4.2, V5, V7, V8 e V9.

4.3. Dilatometria

Fez-se uma experiência de dilatometria para a amostra V2, em que se determinou o coeficiente de expansão térmico (CTE), a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de amolecimento (T_s). A taxa de aquecimento utilizada foi de 5 K.min^{-1} . Estes dados encontram-se na **tabela 4.1**. O valor de coeficiente de expansão térmico é consistente com o de vidros deste tipo, com valores entre $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para borosilicatos^[30]. A temperatura de transição vítrea de um vidro comercial, com uma percentagem molar de SiO_2 de 81% e de B_2O_3 de 13%, é de 525°C , que é ligeiramente mais alto do que a obtida para o vidro V2. Esta diferença deve-se principalmente à elevada percentagem de B_2O_3 utilizada, que é de 31% para esta amostra. O aumento da percentagem de boro num vidro provoca uma diminuição na conectividade e da estabilidade da matriz vítrea, o que resulta numa menor temperatura de transição vítrea.

Tabela 4.1 – Dados retirados da dilatometria. Inclui coeficiente de expansão térmico (CTE), a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de amolecimento (T_s).

Amostra	CTE $_{100-300^\circ\text{C}} \cdot 10^{-6} (\text{K}^{-1})$	$T_g (^\circ\text{C})$	$T_s (^\circ\text{C})$
V2	5.13	475.4	512.9

4.4. Densidade dos vidros

Fez-se a determinação das densidades de várias amostras, utilizando a **equação 5**.

$$\rho = \frac{m_{\text{ar}} \cdot (\rho_{\text{EtOH}} - \rho_{\text{ar}})}{m_{\text{ar}} - m_{\text{EtOH}}} + \rho_{\text{ar}} \quad (5)$$

Nesta equação, ρ é a densidade do vidro, ρ_{EtOH} é a densidade do etanol, ρ_{ar} é a densidade do ar, m_{ar} é a massa do vidro medida no ar e m_{EtOH} é a massa do vidro medida no etanol.

Os resultados obtidos encontram-se na **tabela 4.2**. Destacam-se as densidades das amostras V5 e V9, ambas com cério, com um valor de médio de 2.54g/cm³. A média das restantes amostras é de 2.21g/cm³. Estes valores resultam num aumento de cerca de 15% na densidade do vidro das amostras com cério, o que é consistente já que este elemento é bastante mais denso do que os outros metais alcalinos utilizados. O valor da densidade de um vidro comercial com uma percentagem molar de SiO₂ de 81% e de B₂O₃ de 13% é de 2.23g/cm³, o que está dentro dos valores obtidos, excepto para os vidros de cério.

Tabela 4.2 – Densidades de cada vidro em g/cm³.

Amostra	Densidade (g/cm³)
V1	2.27
B1	2.25
V2	2.21
V2.2	2.20
V3	2.23
V4	2.21
V4.2	2.19
V5	2.53
V6	2.19
V7	2.23
V8	2.21
V9	2.55
V10	2.18
V11	2.21

4.5. Espectroscopia de emissão e luminescência

4.5.1. Comparação entre vidros de lítio e brometo com diferentes rácios de SiO₂/B₂O₃

O vidro V1, com lítio e brometo na sua composição, foi o primeiro a ser sintetizado, a uma temperatura de 1550°C. Apresenta uma luminescência avermelhada quando excitado a 366nm, embora tenha também uma forte luminescência azul proveniente da emissão do óxido de estanho (Sn²⁺) quando excitado a 255nm. O vidro V2.2 apresenta uma composição semelhante ao vidro V1 e a mesma temperatura de síntese de 1550°C, diferindo apenas na razão SiO₂/B₂O₃, que diminui de 3.9 para 1.5. Isto resulta numa luminescência alaranjada quando excitado a 366nm e uma luminescência azul parecido à do vidro V1 quando excitado a 255nm, embora menos intensa. Na **figura 4.5** pode-se observar a luminescência destes dois vidros excitando a 255nm e a 366nm.

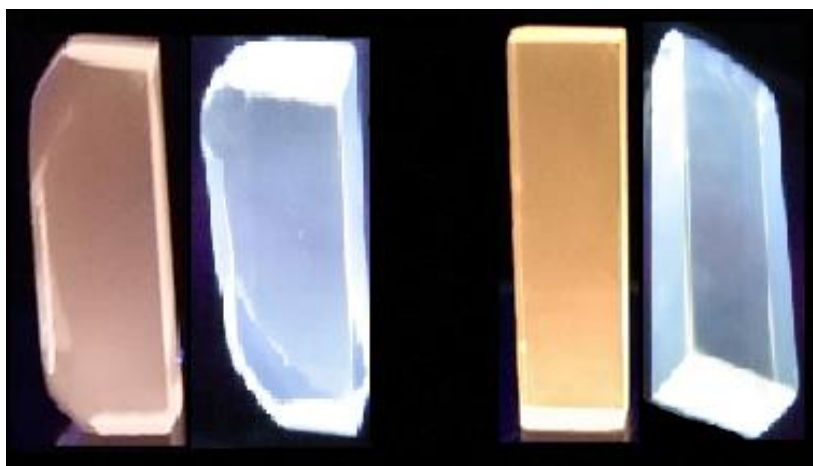


Figura 4.5 – Luminescência dos das amostras V1 e V2.2, da esquerda para a direita: V1 excitando a 366nm e a 280nm, V2.2 excitando a 366nm e a 280nm.

Os espectros de emissão destas amostras encontram-se na **figura 4.6**. Excitando a 340nm, observamos na amostra V1 uma grande banda com um máximo a 406nm que resulta da emissão do óxido de estanho (SnO), mas que na amostra V2.2 é muito menos aparente. A quantidade de SnO diminui significativamente devido à existência de um menor número de oxigénios não-ligantes. Excitando a 380nm vê-se que ambos os vidros possuem uma banda com um máximo a 630nm, o que resulta numa luminescência avermelhada ou alaranjada.

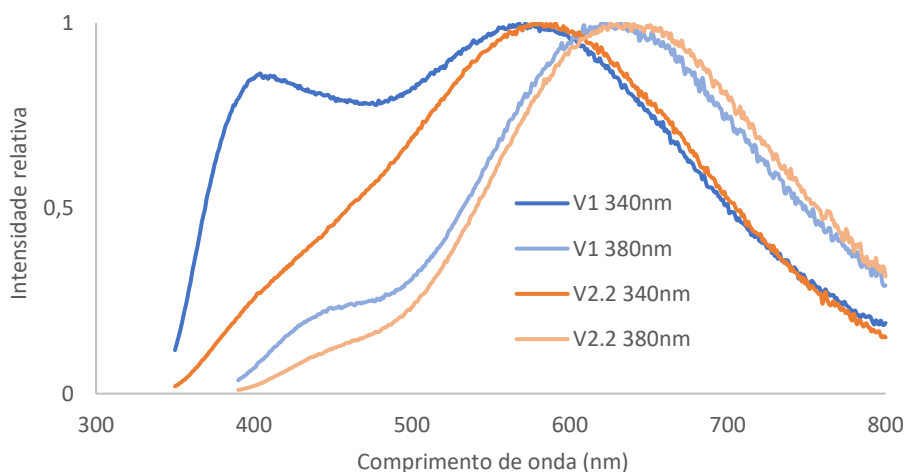


Figura 4.6 - Espectros de emissão normalizados das amostras V1 e V2.2, excitando a 340nm e a 380nm.

4.5.2. Vidros com Br⁻ e diferentes metais alcalinos a 1400°C

O vidro V2 é em tudo idêntico ao vidro V2.2, excepto na temperatura de síntese que foi de 1400°C. Esta diferença provocou uma grande alteração na luminescência do vidro V2, que passou a uma cor esverdeada. Esta característica é partilhada pelos vidros V3, V4 e V5, que apenas diferem entre si no metal alcalino utilizado (Li⁺, Na⁺, K⁺ e Cs⁺, respectivamente), sintetizados também a 1400°C. A quantidade de óxido de estanho também é muito menor em relação à amostra V2.2, em cada um destes vidros. As luminescências destes vidros encontram-se na **figura 4.7**, excitando a 366nm.

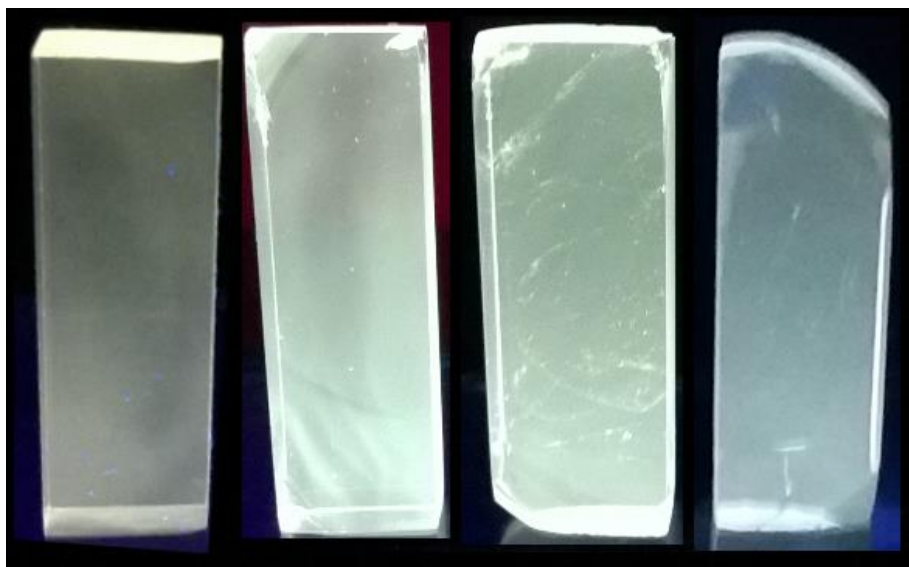


Figura 4.7 - Luminescência das amostras V2 e V3, V4 e V5 excitadas a 366nm, da esquerda para a direita.

Os espectros de emissão excitando a 360nm destes quatro vidros encontram-se na **figura 4.8**. Observam-se espectros muito parecidos entre estes quatro vidros, com um máximo a rondar os 530nm para todos os vidros excepto o vidro V4, que tem um máximo por volta dos 550nm. Estes dados demonstram que a diminuição da temperatura de síntese provoca um deslocamento da luminescência para o verde, assim como diminui a quantidade de óxido de estanho na matriz vítrea.

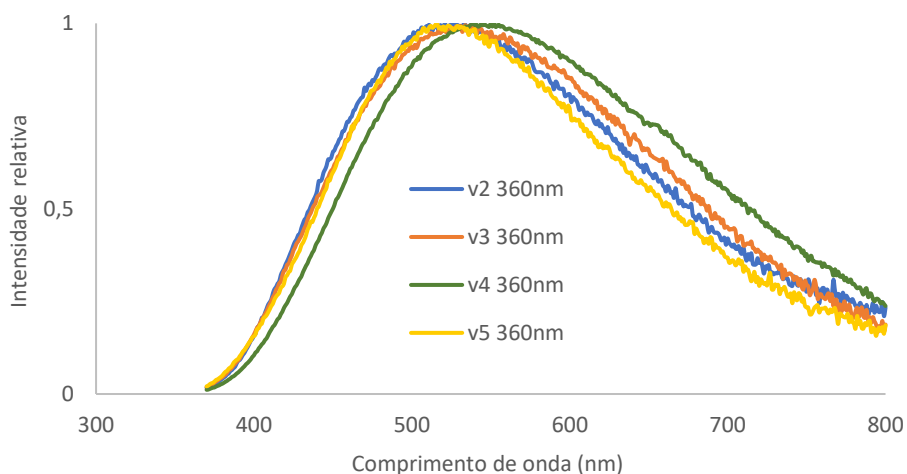


Figura 4.8 - Espectros de emissão normalizados das amostras V2, V3, V4 e V5, excitando a 360nm.

4.5.3. Vidros com I⁻ e diferentes metais alcalinos a 1400°C

Nos espectros de emissão dos vidros V6, V7, V8 e V9 observam-se algumas alterações em relação aos dos vidros V2, V3, V4 e V5. A única diferença na composição entre estes dois grupos de vidros é o tipo de halogeneto utilizado, sendo que os vidros V6, V7, V8 e V9 contém iodeto em vez de brometo, com a variação do metal alcalino idêntica. Os vidros com iodeto têm uma luminescência amarelada quando excitados a 366nm, com a amostra V6 a apresentar um tom mais alaranjado. Quando excitados a 255nm, as amostras V6 e V7 apresentam um tom azul, o que indica a presença de bastante óxido de estanho, enquanto que as amostras V8 e V9 apresentam uma luminescência esbranquiçada. Na **figura 4.9** encontram-se os vidros excitados a 366nm e na **figura 4.10** a 255nm.



Figura 4.9 - Luminescência das amostras V6 e V7, V8 e V9 excitadas a 366nm, da esquerda para a direita.



Figura 4.10 - Luminescência das amostras V6 e V7, V8 e V9 excitadas a 280nm, da esquerda para a direita.

Na **figura 4.11** encontram-se os espectros de emissão destes vidros com excitação a 320nm e na **figura 4.12** apresentam-se os espectros de emissão dos mesmos com excitação a 360nm. Nos espectros com excitação a 320nm a presença de óxido de estanho é notória, especialmente na amostra V6. Uma das razões para isto ter acontecido foi a não incorporação do iodeto nos centros luminescentes, visto que nestes vidros formaram-se bastantes poli-iodetos, como demonstrado anteriormente. Com excitação nos 360nm, são visíveis os picos de emissão responsáveis pela luminescência amarela.

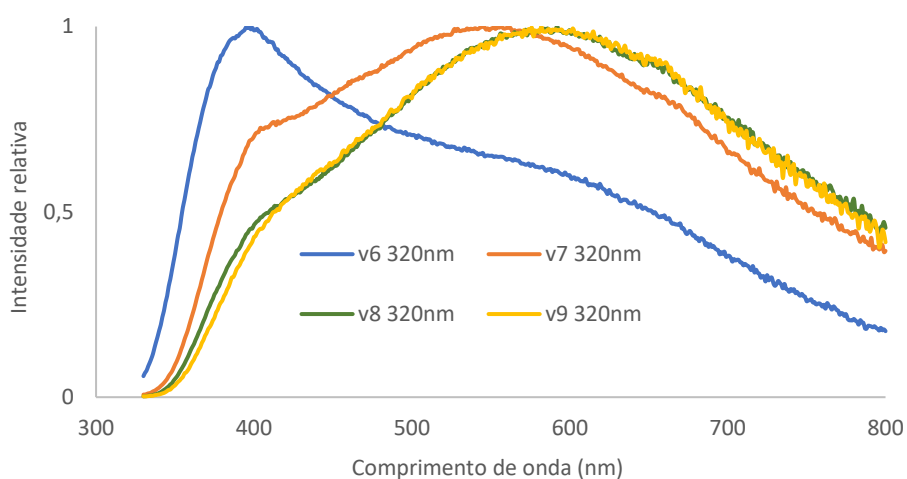


Figura 4.11 - Espectros de emissão normalizados das amostras V6, V7, V8 e V9, excitando a 320nm.

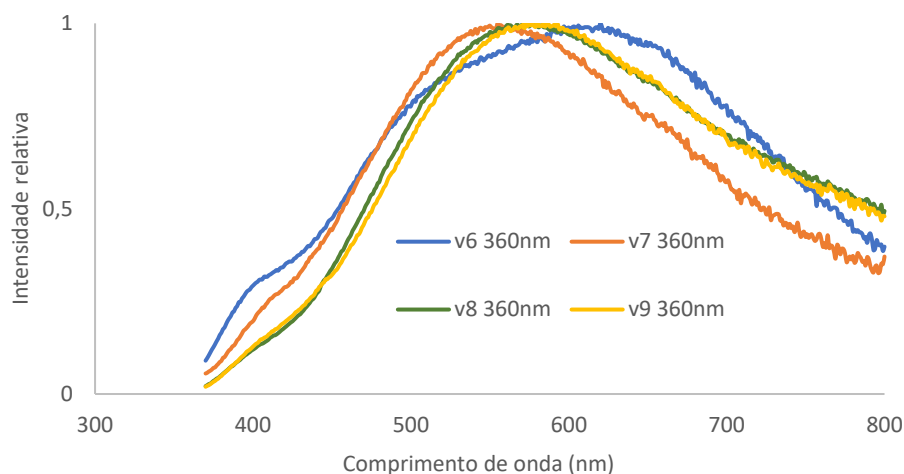


Figura 4.12 - Espectros de emissão normalizados das amostras V6, V7, V8 e V9, excitando a 360nm.

4.5.4. Vidros com maior concentração de SnO e halogenetos

Nos vidros V10, V11 e V12, em que se aumentou a concentração do halogeneto no primeiro, e de óxido de estanho e do halogeneto nos restantes, não se observaram nenhuma diferença quer na luminescência quer nos respectivos espectros de emissão, quando comparados com as amostras com a mesma composição mas com quantidades de estanho e halogenetos normais (amostras V2.2, V4 e V5, respectivamente). Isto deve-se provavelmente ao facto da matriz vítrea estar saturada de partículas luminescentes, pelo que o aumento dos reagentes que as vão formar não resulta num aumento da intensidade da luminescência.

4.5.5. Vidros sintetizados com a matriz vítrea em separado

Nos vidros V13 e V14, em que a síntese foi feita com a matriz vítrea em separado observam-se algumas diferenças em relação à amostra V4, que tem a mesma composição. Na amostra V13, o óxido de estanho e o brometo de potássio foram adicionados ao mesmo tempo à matriz vítrea, enquanto que na amostra V14 adicionou-se primeiro o óxido de estanho à matriz vítrea, fez-se um novo vidro e depois adicionou-se o brometo de potássio. As luminescências destas duas amostras com excitação a 255nm encontram-se na **figura 4.13**, enquanto que na **figura 4.14** encontram-se as luminescências com excitação a 366nm. A principal diferença observável é a luminescência com excitação a 255nm, em que a amostra V14 tem uma cor azul intensa. Excitando a 366nm, a luminescências da amostra V13 é amarelada e a amostra V14 tem um tom mais alaranjado.



Figura 4.13 - Luminescência das amostras V13 e V14, excitadas a 280nm, da esquerda para a direita.



Figura 4.14 - Luminescência das amostras V13 e V14, excitadas a 366nm, da esquerda para a direita.

É possível observar uma pequena banda de óxido de estanho no espectro de emissão do V14, perto dos 470nm, presente na **figura 4.15**. Como este vidro foi sintetizado primeiro apenas com óxido de estanho, faz sentido que este tenha ficado ligado mais fortemente aos oxigénios da matriz vítrea. A cor azul observada quando se faz a excitação a 255nm é resultado disto. O mesmo vidro apresenta ainda uma banda de emissão ligeiramente desviada para a direita em relação aos outros dois.

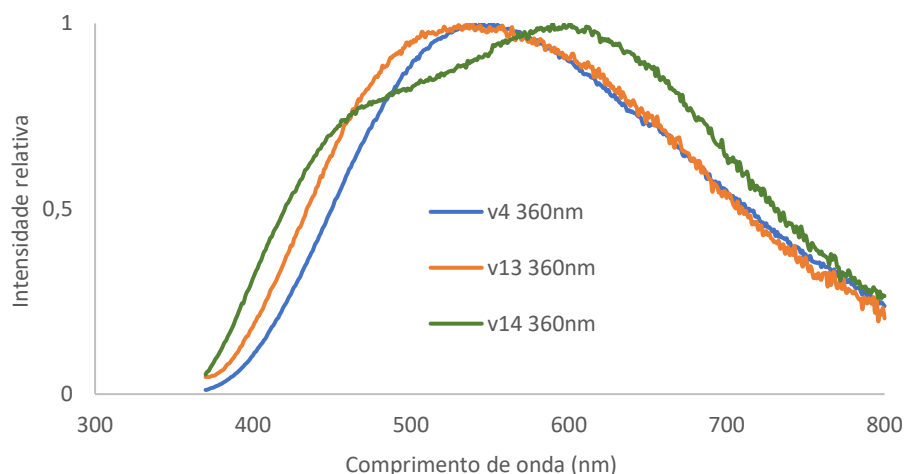


Figura 4.15 – Espectros de emissão normalizados das amostras V4, V13 e V14, excitando a 360nm.

4.5.6. Vidros sintetizados com tempos diferentes

As amostras V2.2, V15 e V16 têm todas a mesma composição e apenas diferem no tempo de síntese, iguais a 2h30m, 4h e 1h30m, respectivamente. Quando excitadas a 366nm, as luminescências são idênticas, de cor alaranjada. Porém, é visível na **figura 4.16** que a amostra V15 tem uma luminescência azul intensa com excitação a 255nm, devido à presença de uma grande quantidade de óxido de estanho.

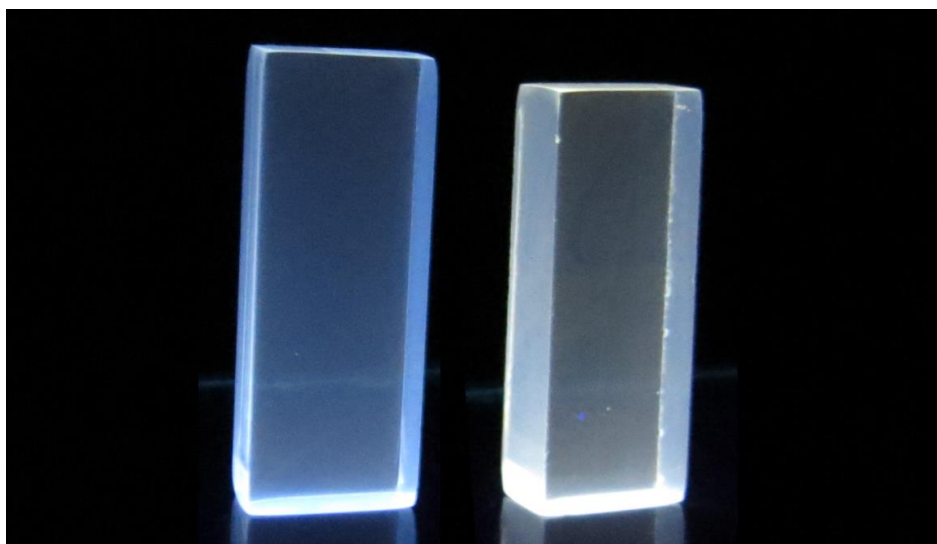


Figura 4.16 - Luminescência das amostras V15 e V16, excitadas a 366nm, da esquerda para a direita.

Isto também se observa nos espectros de emissão destas amostras, presentes na **figura 4.17**, com uma banda a cerca de 400nm. O elevado tempo de síntese de 4h na amostra V15 fez com que grande parte do halogeneto evaporasse, permanecendo uma grande quantidade de óxido de estanho na matriz vítrea.

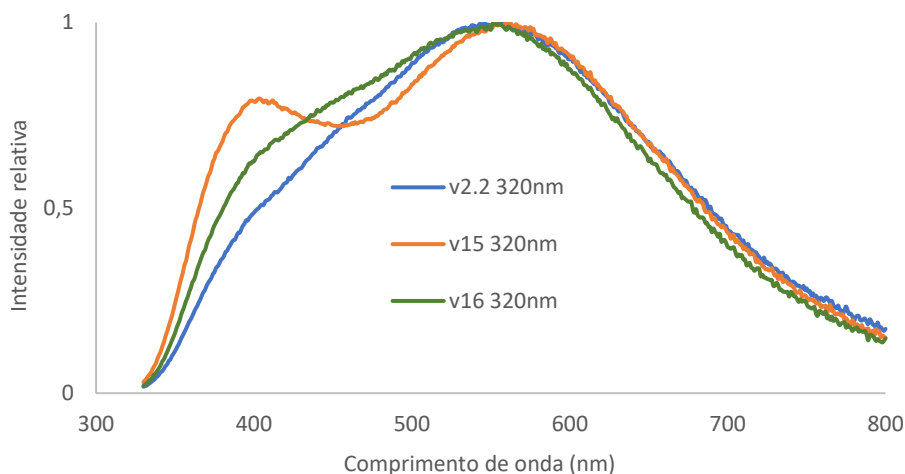


Figura 4.17 - Espectros de emissão normalizados das amostras V2.2, V15 e V16, excitando a 320nm.

4.6. Rendimentos quânticos

Numa primeira análise, destacam-se os rendimentos quânticos dos vidros sintetizados com brometo (V2, V3, V4 e V5) em relação aos vidros sintetizados com iodeto (V6, V7, V8 e V9), a 1400°C, tendo o primeiro grupo um valor muito mais elevado. Na **figura 4.18** encontram-se os rendimentos quânticos destas amostras com excitação a 320nm.

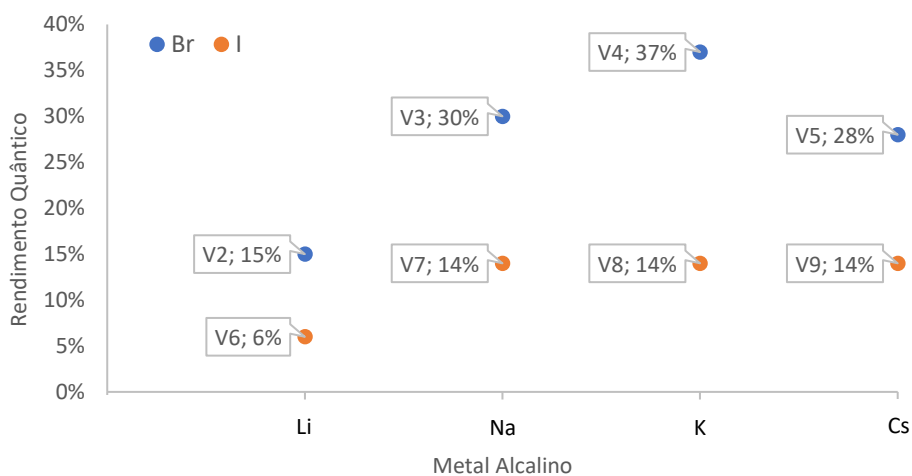


Figura 4.18 – Rendimentos quânticos das amostras V2 a V9, com excitação a 320nm.

A amostra V4, de potássio e brometo, possui o maior rendimento quântico, com um valor de 37%. Em contraste, as amostras de lítio têm um rendimento bastante inferior, quer a de brometo quer a de iodeto, tendo esta última um rendimento quântico de apenas 6%.

Nas amostras em que se aumentou a concentração de halogeneto (V10) e as concentrações tanto de halogeneto como de óxido de estanho (V11 e V12), observou-se o efeito contrário ao esperado, ou seja, observou-se uma diminuição do rendimento quântico quando comparamos estas amostras às que têm a mesma composição mas com a quantidade normal de halogenetos.

e de óxido de estanho (V2.2, V4 e V5). Na **figura 4.19** encontram-se os rendimentos quânticos destas amostras com excitação a 320nm.

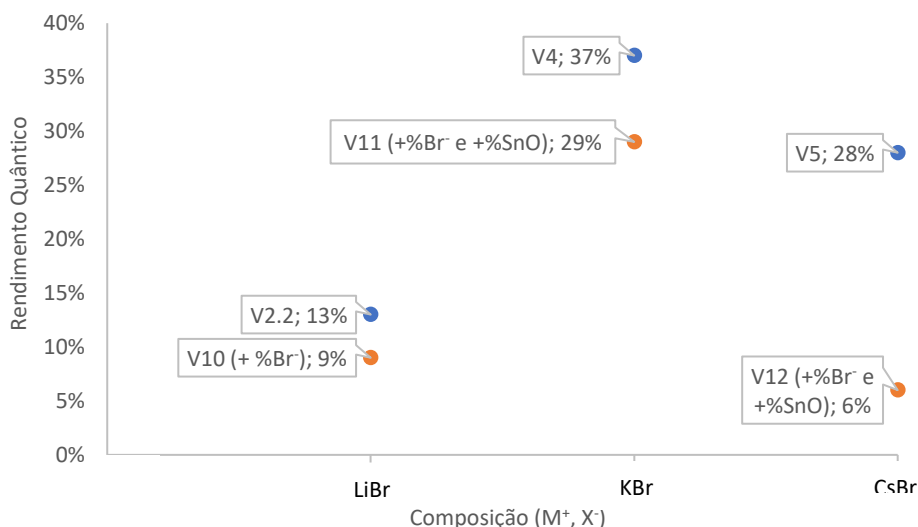


Figura 4.19 - Rendimentos quânticos das amostras V2.2, V4 e V5 (bolas azuis) comparados com os das amostras com maior concentração de óxido de estanho e/ou halogenetos, V10, V11 e V12 (bolas laranjas), com excitação a 320nm.

Seria de esperar que o aumento de óxido de estanho e de halogenetos aumentasse o número de partículas fotoluminescentes a emitir luz, mas verifica-se o contrário nos três casos. Uma possível explicação para este acontecimento é que a matriz vítrea já não consegue incorporar mais óxido de estanho nem halogenetos, ficando estes suspensos na mesma e provocando a dispersão da luz, diminuindo a quantidade da mesma que consegue ser absorvida pelo vidro.

A maior diferença encontra-se comparando as amostras V5 e V12, de cério e brometo, e isto pode ser explicado pela existência de domínios cristalinos no vidro V12, que vão diminuir a quantidade de luz que este pode absorver, diminuindo assim ainda mais o rendimento quântico.

4.7. Espectroscopia de absorção

Com esta técnica procurou-se observar em que zona do espectro os centros luminescentes absorvem luz, assim como calcular a região a partir da qual a matriz vítrea deixa de absorver luz (valor de *cutoff*). Este dado é importante porque a absorção de luz pela matriz vítrea interfere com a absorção de luz dos centros luminescentes, o que diminui a eficiência quântica do vidro em si. Para fazer este cálculo, traçou-se uma recta ajustada à zona linear do espectro de absorção e estendeu-se a mesma até ao eixo horizontal, obtendo-se um valor de comprimento de onda na intersecção das mesmas.

Na **figura 4.20** estão apresentados os espectros de absorção do vidro V1, com lítio e brometo, e o seu branco correspondente, o vidro B1, ou seja, sem óxido de estanho nem brometo. Os valores de *cutoff* para estes dois vidros são de 329nm e 315nm, respectivamente. Devido à existência de mais espécies a absorver luz dentro do vidro, é expectável que um determinado vidro dopado tenha um valor de *cutoff* maior do que o seu respectivo branco, o que se verifica.

Na **figura 4.21** encontram-se os espectros de absorção do vidro V4, que contém potássio e brometo, e o seu vidro branco correspondente, B4. Estes dois vidros têm valores de *cutoff* de 367nm e 318nm, respectivamente. Nesta comparação, também se verifica um valor de *cutoff* maior para o vidro dopado em relação ao vidro branco. O facto do vidro V4 possuir domínios cristalinos e o vidro B4 não apresentar os mesmos acentua ainda mais esta diferença, já que a luz incidente na amostra durante o espectro de absorção não consegue atravessar tão bem a matriz vítrea.

Não foi possível observar os picos de absorção dos centros luminescentes em nenhum vidro, apesar de ser visível um aumento geral da absorção quando se compara um vidro dopado com óxido de estanho e um halogeneto e o seu respectivo branco.

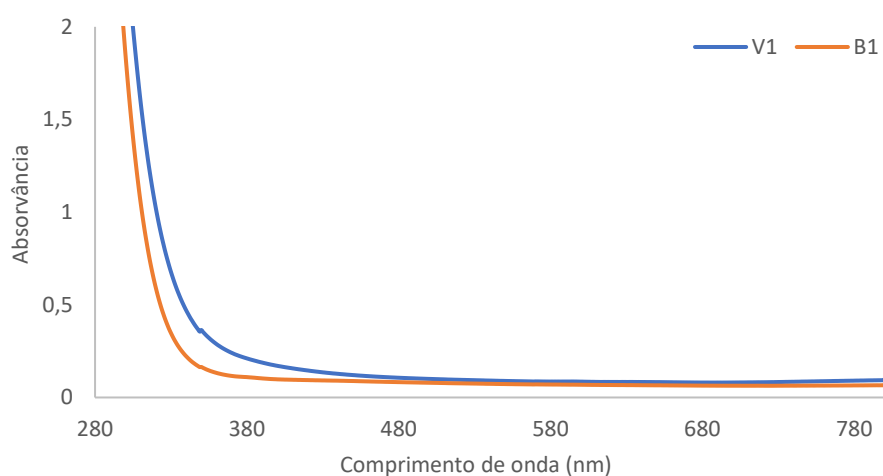


Figura 4.20 - Espectros de absorção dos vidros V1 e B1.

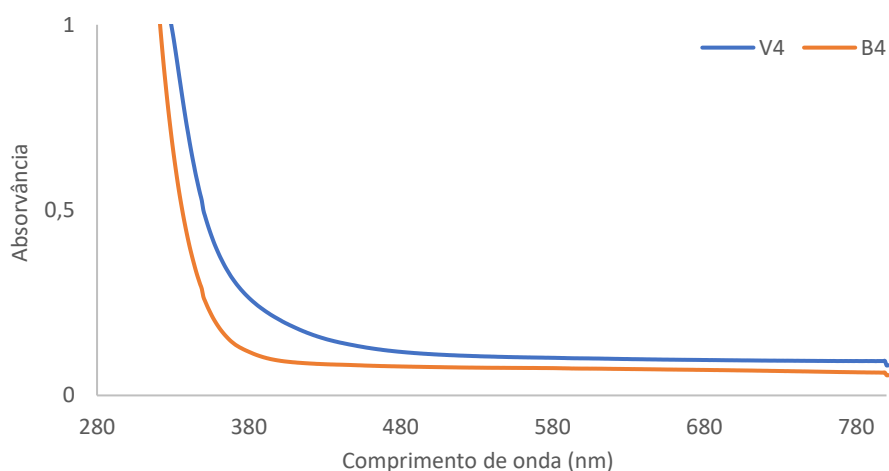


Figura 4.21 - Espectros de absorção dos vidros V4 e B4.

4.8. Espectroscopia de Raman

Nos espectros de Raman apresentados a seguir, podemos observar várias regiões distintas que correspondem a vibrações de diferentes grupos da matriz vítrea. A primeira que vamos considerar encontra-se entre os 300 e os 500 cm^{-1} . Nesta região de baixas frequências, os picos que aparecem dizem respeito aos modos de vibração de alongamento simétrico e de flexão angular das pontes Si – O – Si. Em particular, podemos observar uma banda com um pico a cerca de 500 cm^{-1} que resulta da flexão angular das pontes Si – O – Si^[31].

Na região entre os 550 e os 850 cm^{-1} encontram-se picos correspondentes às várias estruturas formadas pelo boro na matriz vítrea. Por exemplo, com o aumento da concentração de um metal alcalino num determinado vidro de óxido de boro, existe a diminuição da banda a 808 cm^{-1} , que corresponde aos anéis de boroxol, e aumenta a intensidade da banda a 770 cm^{-1} que corresponde às vibrações de boro tetracoordenado^[9].

O máximo a cerca de 1080 cm^{-1} é devido à vibração de alongamento das unidades estruturais Q_3 de silício, que são tetraedros deste elemento com três oxigénios ligantes. Com a adição de óxido de boro, a intensidade desta banda diminui e aparece uma outra banda a 950 cm^{-1} , resultante da formação de estruturas Q_2 de silício^[32].

Podemos ainda observar uma banda a cerca de 1490 cm^{-1} , que resulta das vibrações dos triângulos de BO_3 ^[32].

Analisando o espectro de Raman que se encontra na **figura 4.22**, que compara a amostra V1, com um rácio $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ de 3.9, com a amostra V2.2, que tem a mesma composição excepto o rácio de $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$, que é igual a 1.5, podemos observar uma grande diferença na intensidade do pico a cerca de 800 cm^{-1} , que corresponde aos anéis de boroxol. O aumento da concentração de B_2O_3 no vidro V2.2 resulta num aumento da quantidade de boroxol.

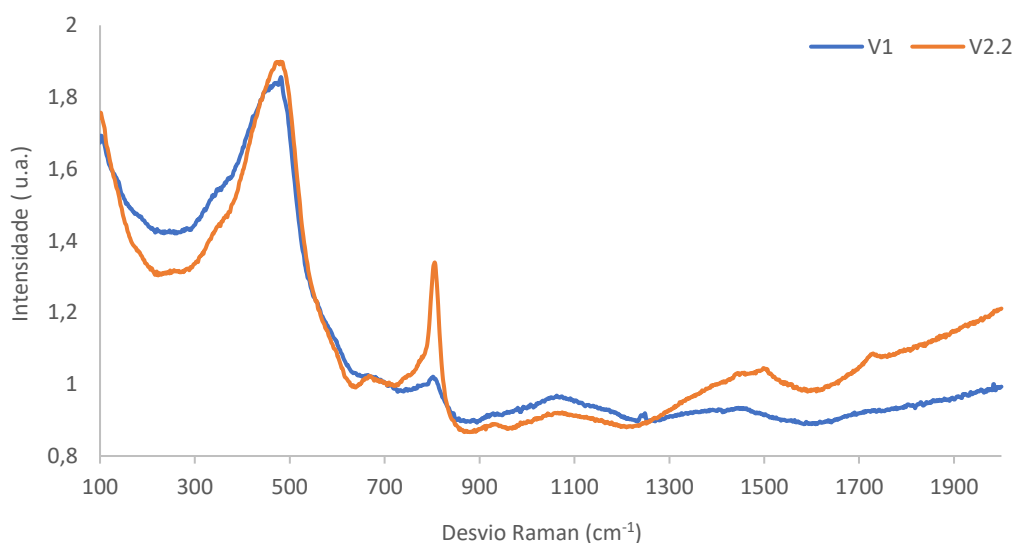


Figura 4.22 – Espectros de Raman das amostras V1 e V2.2, normalizados a partir do máximo situado a cerca de 800 cm^{-1} .

Na **figura 4.23** encontram-se os espectros de Raman das amostras V2 e V2.2, com lítio e brometo, e da amostra V6 com lítio e iodeto, enquanto que na **figura 4.24** encontram-se os espectros de Raman das amostras V3, V4 e V5, as três com brometo mas com um metal alcalino diferente, sódio, potássio e cério, respectivamente. Observa-se uma intensidade muito menor no pico a cerca de 800cm^{-1} , correspondente aos anéis de boroxol, nas amostras com lítio do que nas amostras com os outros metais alcalinos. Isto indica que o tipo de metal alcalino, em concentrações iguais, influencia a formação dos anéis de boroxol.

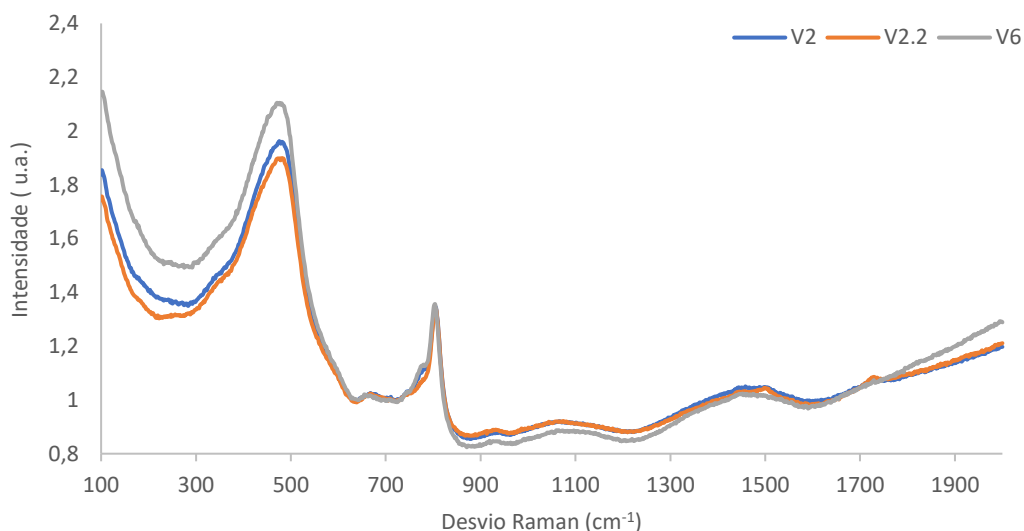


Figura 4.23 – Espectros de Raman das amostras V2, V2.2 e V6, normalizados a partir do máximo situado a cerca de 800cm^{-1} .

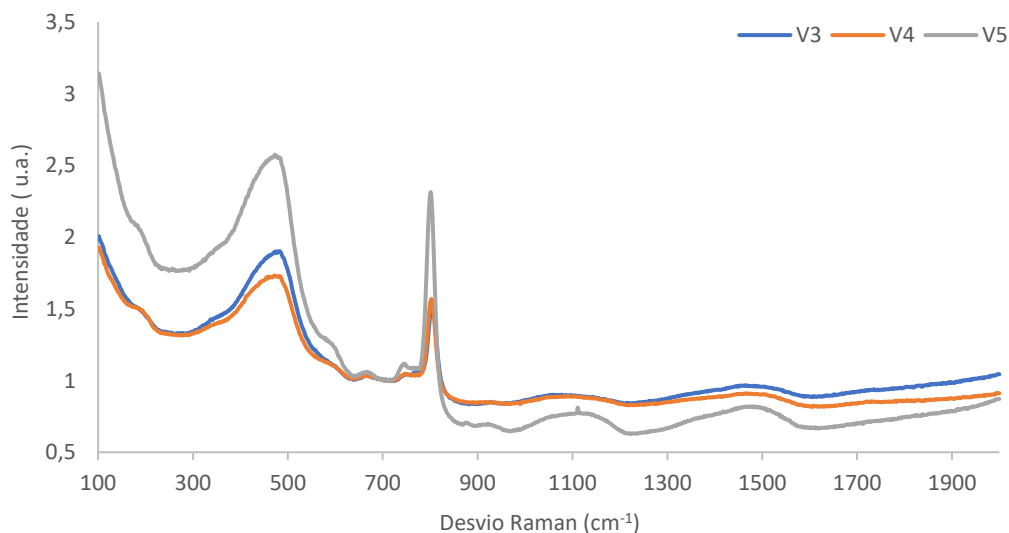


Figura 4.24 – Espectros de Raman das amostras V3, V4 e V5, normalizados a partir do máximo situado a cerca de 800cm^{-1} .

5. Conclusões

Foi possível obter vários tipos de luminescência utilizando estes vidros, em que a cor obtida está dependente de várias condições. Um dos factores mais importantes neste trabalho foi a diminuição do rácio $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$, que permitiu diminuir significativamente a presença de óxido de estanho livre na matriz vítrea. A temperatura de síntese também se revelou importante na obtenção de diferentes cores, em que uma temperatura de 1550°C favorece a formação de vidros com luminescência avermelhada.

Os vidros com lítio na sua composição foram os únicos a apresentar uma cor avermelhada; os vidros que são compostos por brometo e sódio, potássio e cério, possuem uma luminescência esverdeada; os vidros com iodeto apresentaram uma luminescência amarelada, no entanto, contam com bastante luminescência de óxido de estanho, resultado da não incorporação do iodeto nos vidros durante o processo de síntese.

O aumento das concentrações de óxido de estanho e halogenetos nos vidros revelou-se ineficaz, não alterando a luminescência dos vidros e reduzindo o rendimento quântico de forma considerável. A síntese de vidros utilizando um vidro base em separado também foi infrutífera, afectando negativamente a luminescência e o brilho das amostras.

O aumento do tempo de síntese de 2h30m para 4h resultou num aumento da quantidade de óxido de estanho no vidro, no entanto, a utilização de 1h30 em vez das 2h30m não teve grande efeito.

As amostras com luminescência esverdeada foram as que apresentaram rendimentos quânticos mais elevados, com a amostra V4 de potássio e bromo a atingir 37%. As amostras com lítio apresentaram rendimentos quânticos significativamente mais baixos.

Os vidros com lítio ou sódio são bastante amorfos, enquanto que muitas das amostras com potássio e cério apresentam domínios cristalinos que são indesejáveis.

É necessário encontrar novas formas de otimizar as propriedades ópticas destes vidros, tais como a fotoluminescência e o rendimento quântico, de modo a que estes possam ser usados como concentradores solares.

6. Bibliografia

1. Masai, H. *et al.* Correlation between preparation conditions and the photoluminescence properties of Sn²⁺ centers in ZnO-P2O5 glasses. *J. Mater. Chem. C* **2**, 2137–2143 (2014).
2. Liu, X. Y. *et al.* Thermal quenching and energy transfer in novel Bi³⁺/Mn²⁺-co-doped white-emitting borosilicate glasses for UV LEDs. *J. Mater. Chem. C* **4**, 2506–2512 (2016).
3. Ruivo, A. *et al.* Photoluminescent nanocrystals in a multicomponent aluminoborosilicate glass. *J. Phys. Chem. C* **120**, 24925–24931 (2016).
4. Protesescu, L. *et al.* Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Lett.* **15**, 3692–3696 (2015).
5. Liu, H. *et al.* CsPb_xMn_{1-x}Cl₃ Perovskite Quantum Dots with High Mn Substitution Ratio. *ACS Nano* **11**, 2239–2247 (2017).
6. Correia, S. F. H. *et al.* Luminescent solar concentrators: Challenges for lanthanide-based organic-inorganic hybrid materials. *J. Mater. Chem. A* **2**, 5580–5596 (2014).
7. Swartz, B. A., Cole, T. & Zewail, A. H. Photon trapping and energy transfer in multiple-dye plastic matrices : an efficient solar-energy concentrator. **1**, 73–75 (1977).
8. Krumer, Z. *et al.* Tackling self-absorption in luminescent solar concentrators with type-II colloidal quantum dots. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **111**, 57–65 (2013).
9. Shelby, J. E. *Introduction to Glass Science and Technology*. (2005).
10. Varshneya, A. K. *Fundamentals of Inorganic Glassmaking. Fundamentals of Inorganic Glasses* (1994). doi:10.1016/B978-0-08-057150-8.50025-2
11. Medici, T., Lima, A., de Matos, A. P. & Vilarigues, M. O papel dos materiais geológicos no estudo de proveniência de vidros. (2014).
12. Brill, R. H., Cahill, N. D. & D, N. A red opaque glass from Sardis and some thoughts on red opaques in general. *J. Glass Stud.* **30**, 16–27 (1988).
13. Rehren, T. H. Aspects of the Production of Cobalt Blue Glass in Egypt. *Archaeometry* **43**, 483–489 (2001).
14. Trusova, E. E., Bobkova, N. M., Gurin, V. S. & Gorbachuk, N. I. Formation of coloring complexes in glass colored with cerium and titanium oxides. *Glas. Ceram. (English Transl. Steklo i Keramika)* **64**, 346–348 (2007).
15. Hujová, M. & Vernerová, M. Influence of fining agents on glass melting: A review, part 2. *Ceram. - Silikaty* **61**, 202–208 (2017).
16. Matyáš, J. & Hřma, P. Sulfate Fining Chemistry in Oxidized and Reduced Soda-Lime-Silica Glasses (G Plus Project for Visteon Inc.). (2005).
17. Valeur, B. & Berberan-Santos, M. N. *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging Fluorescence Applications in Biotechnology and Life Sciences Surface Enhanced Raman Spectroscopy Applied and Industrial Photochemistry*. (2012).
18. Du, M. H. Chemical trends of electronic and optical properties of ns² ions in halides. *J. Mater. Chem. C* **2**, 4784–4791 (2014).
19. Torimoto, A. *et al.* Correlation between the emission properties of Sn²⁺ center and the chemical composition of ZnO – P₂O₅ glasses. **2–6** (2016).
20. Adjokatse, S., Fang, H. H. & Loi, M. A. Broadly tunable metal halide perovskites for solid-state light-emission applications. *Mater. Today* **20**, 413–424 (2017).
21. Bartel, C. J. *et al.* New Tolerance Factor to Predict the Stability of Perovskite Oxides and Halides. **6**, 1–13 (2018).
22. Li, Z. *et al.* Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. *Chem. Mater.* **28**, 284–292 (2016).
23. Mendonça, M. da C. M. P. Síntese e Caracterização de Quantum Dots de CdTe. 108

- (2008).
24. Yuan, S., Chen, D., Li, X., Zhong, J. & Xu, X. In Situ Crystallization Synthesis of CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dot-Embedded Glasses with Improved Stability for Solid-State Lighting and Random Upconverted Lasing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 18918–18926 (2018).
 25. Lin, C. C., Xu, K. Y., Wang, D. & Meijerink, A. Luminescent manganese-doped CsPbCl₃ perovskite quantum dots. *Sci. Rep.* **7**, 1–10 (2017).
 26. Li, X. *et al.* CsPbX₃ Quantum Dots for Lighting and Displays: Room-temperature Synthesis, Photoluminescence Superiorities, Underlying Origins and White Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 2435–2445 (2016).
 27. Debije, M. G. & Verbunt, P. P. C. Thirty Years of Luminescent Solar Concentrator Research: Solar Energy for the Built Environment. *Adv. Energy Mater.* **2**, 12–35 (2012).
 28. Almeida, M. Photoluminescent properties of doped alkali borosilicate glasses. (2017).
 29. Bureau, N. *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*.
 30. Lima, M. M. & Monteiro, R. Characterisation and thermal behaviour of a borosilicate glass. **373**, 69–74 (2001).
 31. M, D. Advances in understanding the structure of borosilicate glasses : A Raman spectroscopy study. **94**, 777–784 (2009).
 32. Koroleva, O. N., Shabunina, L. A. & Bykov, V. N. STRUCTURE OF BOROSILICATE GLASS ACCORDING TO RAMAN SPECTROSCOPY DATA. **67**, 340–342 (2011).